



TITLE:

濃厚水溶液を用いる金属電析プロセスに関する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

安達, 謙

CITATION:

安達, 謙. 濃厚水溶液を用いる金属電析プロセスに関する研究. 京都大学, 2019, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2019-09-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k22068>

RIGHT:

許諾条件により本文は2020-09-23に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	安達 謙
論文題目	濃厚水溶液を用いる金属電析プロセスに関する研究 Metal Electrodeposition Processes Using Highly Concentrated Aqueous Solutions		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、電析プロセスにおいて環境問題等を背景に近年とくに顕在化しているいくつかの課題について、それらの解決に向けた研究テーマに取り組んだ。具体的には、銅製錬の最終工程である電解精製、三価クロム浴を用いるクロムめっきプロセス、ならびに非シアン系の銀めっきプロセスについて、既存のプロセスの解析および新規プロセスの提案に関する研究の成果をまとめたものであり、緒論、3つの章、ならびに結論から構成されている。</p> <p>緒論（第1章）では電析プロセスの概要として、電析現象の用途とこれまでの歴史などについて述べた。また、電析プロセスを取り巻く状況の変化について、環境に関する法規制の変遷を中心に述べ、環境意識の高まりに対応する過程で生じた電析プロセスが抱える課題について整理した。加えて、それらの課題の解決へ向けた取り組みとして、近年の銅製錬における二次原料の使用の推進に向けた技術開発や、本論文の3章および4章のキーワードである特に高濃度の電解質水溶液に関する学術的側面について述べた。</p> <p>第2章では、既存プロセスの解析を通じた課題解決として、銅電解精製プロセスにおいて電流効率の低下を招く突起状の異常析出物(ノジュール)について、その発達メカニズムに関して調べた。ノジュールの成長挙動を実験室レベルで効率よく再現するため、ノジュールを模した突起を付与した電極を作製し、それを用いた電解実験を通して、突起の高さと電解における高さ方向の成長速度の関係を調べた。その結果をもとに、プロセスの効率低下をもたらす大きなサイズのノジュールが形成される条件について考察した。また、有限要素法を用いた2次電流分布シミュレーションを使って、電解実験における電流分布を可視化することでその定量的な評価を行った。ここでは、実験室と実機（実プロセス）の電極サイズの違いが電流分布に与える影響も検討し、実機スケールでのノジュール成長挙動を実験室のビーカースケールでの電解実験における突起の成長挙動を使って検討することの妥当性を検証した。さらには、実プロセスから回収したノジュールの分析にも取り組み、電解実験と電析シミュレーションから提案した、大きいサイズのノジュールが形成されるメカニズムの裏付けをとった。これらの研究により、従来は着目されなかった不純物種がノジュール発生の主な要因のひとつであることを明らかにし、プロセス改善のための指針を得た。</p> <p>第3章および第4章では、電析浴としてこれまで積極的に用いられてこなかった超高濃度の電解質水溶液に焦点をあて、水和物溶融体（ハイドレートメルト）に分類される超濃厚水溶液に特有の性質を活用したまったく新しい電析を提案した。ここではとくに、ハイドレートメルトの一つである濃厚塩化物水溶液を電析溶媒として活用することで、電析プロセスが抱える課題の解決に取り組んだ研究の成果をまとめた。</p> <p>第3章では、六価クロム浴を使う現行のクロムめっきに比べて環境負荷の低い手法として注目される三価クロム浴を使ったクロムめっきについて、皮膜の結晶性およびめっき電流効率に関する課題の解決に取り組んだ結果を述べた。ここではまず、水分子の物理化学的状態が通常の水溶液とは異なる濃厚塩化物水溶液をベースとする三価クロム浴を新たに開発した。この新規な三価クロム浴を用いて電析における主たる副反応である浴分解（水素発生）を抑制し、さらにそこへホウ酸を緩衝剤として加えることで、カソード近傍における局所的な pH 上昇とそれによるオレーションやク</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	安達 謙
<p>ロム塩の析出を回避すれば、効率のよいクロム電析が可能になることを示した。本研究で開発した三価クロム浴は、これまでに研究され部分的に実用化されている三価クロム浴において必須であった有機系錯形成剤をまったく必要としない手法である。この手法は、結晶性に優れたクロム皮膜を直接電析することができ、その電析電流効率も 50%以上と高いため、工業用の新しい高効率な三価クロムめっき浴として十分に活用できると提案している。なお、有機系錯形成剤を含む従来の三価クロム浴からは耐摩耗性などの物性が劣るアモルファスのクロム皮膜しか得られず、その電流効率も非常に低い 10%以下であることが知られている。</p> <p>第 4 章では、新しい非シアン系の銀めっき浴として、濃厚塩化物浴の利用可能性を検討した結果を述べた。ここではまず、塩化銀の溶解挙動を精査して浴組成を最適化した後、それを用いた銀の置換めっき挙動について調べた。塩化銀は基本的に水溶液に対して難溶であるが、塩化物イオン活量が著しく高い濃厚塩化浴中ではクロロ錯体形成を介して十分な量を溶解させることができ、その溶液をめっき浴として活用できることを示した。置換めっき試験で平滑な皮膜が得られたことを踏まえ、浴の電気化学特性およびイオン拡散挙動の観点から、濃厚塩化物浴において平滑めっきが得られるメカニズムに関して詳細な考察を加えた。その結果、濃厚塩化物浴においては一般の水溶液と比較して銀イオンの濃度拡散層の厚さが薄いことを明らかにした。攪拌や加温といった特別な操作なしに平滑めっきに有利な薄い拡散層が得られることが、平滑めっきのために濃厚浴を用いるメリットとして提示した。</p> <p>結論（第 5 章）では、本論文で述べた研究成果について総括するとともに、実プロセスが実際に抱える課題の解決に向けた提案を記した本論文の工学的な意義について述べた。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、飽和溶解度に近い高濃度の水溶液を用いた金属電析について、既存プロセスの高度化および新規プロセスの開発に関する研究の成果をまとめたものであり、緒論、3つの章、および結論で構成されている。

緒論（第1章）では、研究背景として金属電析プロセスを取り巻く状況について述べられている。

第2章では、銅電解精製プロセスにおいて電流効率の低下を招く突起状の異常析出物(ノジュール)について、その発達メカニズムに関して丹念に調べている。異常析出という現場で偶発的に生ずる事象を実験室レベルで再現性よく研究するため、ノジュールを模した突起を付与した電極を作製し、それを用いた電解実験および電析シミュレーションを行って、突起の成長速度や先端における電流密度等を定量評価することに成功している。加えて、企業と連携し、実プロセスから回収したノジュールそのものの分析も行っている。これらの研究結果を総合することにより、従来は着目されなかった不純物種がノジュール発生の主な要因のひとつであることを明らかにし、プロセス改善のための指針を得ている。

第3章および第4章では、水和物溶融体（ハイドレートメルト）に分類される非常に濃厚な水溶液を用いる電析プロセスを構築した結果が述べられている。ここでは、ハイドレートメルトの優れた浴分解耐性、ならびに高濃度の塩化物イオンに由来する錯形性能を活用し、既存プロセスの課題を解決できる従来にない視点の新しい電気めっき浴が提案されている。まず第3章では、三価クロム塩を溶解した濃厚塩化リチウム水溶液からのクロム電析について調べている。水分解が抑制されることで、クロムめっきとしては著しく高い、50%を超える電析電流効率が達成できることに加え、従来の三価クロム浴では不可能だった結晶性クロム皮膜を室温で電析できることを明らかにし、本研究で開発した浴が工業用の新しい三価クロムめっき浴として活用できると提案している。また、第4章では濃厚塩化カルシウム水溶液中における塩化銀の溶解挙動および銀の置換めっき挙動について調べている。塩化銀は水溶液に難溶であるが、濃厚塩化浴中ではクロロ錯体形成を介して十分な量を溶解させることができ、その溶液をめっき浴として活用できると提案し、実際に平滑な置換銀めっき皮膜を得ることに成功している。ここでは、電気化学特性およびイオン拡散挙動の観点から、平滑めっきが得られるメカニズムに関して詳細な考察を加えている。

結論（第5章）では、本論文で得られた研究成果と今後の展望について簡潔に述べている。

以上、本論文では、濃厚水溶液を用いた金属電析について、電解製錬から電気めっきに至る複数のプロセスを研究し、それぞれにおいて課題解決のための意義ある提言を述べている。これらの成果は工学の発展に、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和元年8月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

